

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 141 356  
A2

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84112672.5

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: C 07 C 7/08  
//B01D3/40

(22) Anmeldetag: 19.10.84

(30) Priorität: 28.10.83 DE 3339157

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
15.05.85 Patentblatt 85/20

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE DE FR GB IT NL SE

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Lindner, Alfred, Dr.  
Ringstrasse 30  
D-6712 Bobenheim-Roxheim(DE)

(72) Erfinder: Kaibel, Gerd  
Robert-Bosch-Strasse 4  
D-6840 Lampertheim 1(DE)

(72) Erfinder: Wagner, Ulrich, Dr.  
Knospstrasse 7  
D-6703 Limburgerhof(DE)

(72) Erfinder: Volkamer, Klaus, Dr.  
Heidelberger Ring 21  
D-6710 Frankenthal(DE)

(72) Erfinder: Schneider, Klaus-Juergen, Dr.  
Triftbrunnenweg 16  
D-6730 Neustadt(DE)

(72) Erfinder: Weis, Josepha  
Carl-Bosch-Ring 2  
D-6710 Frankenthal(DE)

(72) Erfinder: Mayer, Hans-Horst  
Friedrich-Ebert-Strasse 4  
D-6720 Speyer(DE)

(54) Verfahren zur Gewinnung eines konjugierten Diolefins und/oder Olefins aus einem C<sub>4</sub>- oder C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch.

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung eines konjugierten Diolefins und/oder Olefins bzw. Olefingemisches aus einem das konjugierte Diolefin und/oder Olefin bzw. Olefine enthaltenden C<sub>4</sub>-oder C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch, welches im selektiven Lösungsmittel schwerer als das konjugierte Diolefin und/oder Olefin bzw. die Olefine lösliche Kohlenwasserstoffe und im selektiven Lösungsmittel leichter lösliche Kohlenwasserstoffe als das konjugierte Diolefin und/oder Olefin bzw. die Olefine enthält, bei dem das C<sub>4</sub>-oder C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch mittels Extraktivdestillation in ein die schwerer löslichen Kohlenwasserstoffe enthaltendes Destillat, einen das konjugierte Diolefin und/oder Olefin bzw. Olefingemisch enthaltenden Produktstrom und einen die leichter löslichen Kohlenwasserstoffe enthaltenden Strom aufgetrennt wird, bei dem man die Extraktivdestillation unter Verwendung

- einer Destillatabzugszone (= Trennzone C),
- einer Zulaufzone für das Ausgangs-C<sub>4</sub>-oder C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch (= Trennzone A),
- einer Produktabzugszone für den Produktstrom (= Trennzone B) und
- einer Ausstreifzone, in der das selektive Lösungsmittel zurückgewonnen und aus der die leichter löslichen

Kohlenwasserstoffe enthaltende Strom abgezogen wird (= Trennzone D), durchführt, wobei man

a) das Ausgangs-C<sub>4</sub>-oder C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch der Trennzone A zuführt,

b) das der Extraktivdestillation zuzuführende selektive Lösungsmittel im oberen Teil der Trennzone C zugibt,

c) das im unteren Teil der Trennzone C erhaltene beladene selektive Lösungsmittel zu einem Teil im oberen Teil der Trennzone A und zum anderen Teil im oberen Teil der Trennzone B zuführt,

d) das im unteren Teil der Trennzone A erhaltene beladene selektive Lösungsmittel und das im unteren Teil der Trennzone B erhaltene beladene selektive Lösungsmittel der Trennzone D zuführt, aus der die leichter löslichen Kohlenwasserstoffe enthaltende Strom und ein Strom des von den Kohlenwasserstoffen ganz oder teilweise befreiten selektiven Lösungsmittels abgezogen werden,

e) aus der Trennzone B einen das konjugierte Diolefin und/oder Olefin bzw. Olefingemisch enthaltenden Produktstrom abzieht und

f) aus der Trennzone C das Destillat abzieht.

EP 0 141 356 A2

Verfahren zur Gewinnung eines konjugierten Diolefins und/oder Olefins  
aus einem C<sub>4</sub>- oder C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch

- 05 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung eines konjugierten Diolefins und/oder Olefins bzw. Olefingemisches aus einem das konjugierte Diolefin und/oder das Olefin bzw. Olefine enthaltenden C<sub>4</sub>- oder C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch durch Extraktivdestillation mittels eines selektiven Lösungsmittels.
- 10 Die Extraktivdestillation ist ein bekanntes Verfahren zur Trennung von Gemischen, die durch übliche fraktionierte Destillation nicht leicht trennbar sind, z.B. wenn die zu trennenden Komponenten ein Azeotrop bilden oder geringe Unterschiede in den relativen Flüchtigkeiten besitzen. Bei
- 15 der Extraktivdestillation wird in die Destillationskolonne eine solche Menge eines relativ schwer flüchtigen Lösungsmittels eingeführt, daß die Unterschiede in den relativen Flüchtigkeiten der zu trennenden Komponenten erhöht werden und damit eine destillative Trennung ermöglicht wird. Typische Anwendungsbeispiele für die extraktive Destillation finden sich
- 20 beispielsweise in C.S. Robinson et al "Elements of Fractional Distillation", 4. Auflage, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, (1959), S. 291.
- Es ist bekannt, z.B. aus der DE-AS 15 68 902, DE-PS 11 63 795 oder aus
- 25 The Soviet Chemical Industry, Nr. 11, November 1971, Seiten 719 bis 723, konjugierte Diolefine aus einem C<sub>4</sub>- oder C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch durch Extraktivdestillation unter Verwendung eines selektiven Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches zu gewinnen. Die selektiven Lösungsmittel können weitgehend wasserfrei verwendet werden. Dem selektiven Lösungs-
- 30 mittel kann auch zur Erhöhung der Selektivität und gegebenenfalls zur Erniedrigung des Siedepunktes Wasser zugemischt werden. Besonders bewährt hat sich für die Gewinnung eines konjugierten Diolefins aus einem C<sub>4</sub>- oder C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch die Anwendung von zwei hintereinandergeschalteten Stufen der Extraktivdestillation.
- 35 In einer solchen zweistufigen Extraktivdestillation werden beispielsweise in der ersten Stufe der Extraktivdestillation ein die weniger löslichen Kohlenwasserstoffe enthaltendes Destillat (Raffinat) und ein das konjugierte Diolefin und die löslicheren Kohlenwasserstoffe und das selektive
- 40 Lösungsmittel enthaltender Extrakt abgetrennt. Dieser Extrakt wird vom selektiven Lösungsmittel befreit, wobei ein Gemisch aus dem konjugierten Diolefin und den löslicheren Kohlenwasserstoffen erhalten wird. Dieses Gemisch wird einer zweiten Extraktivdestillation mit dem selektiven Lösungs-

mittel unterworfen, wobei das konjugierte Diolefin als Destillat und ein Extrakt erhalten werden, der die löslicheren Kohlenwasserstoffe und das selektive Lösungsmittel enthält. Der erhaltene Extrakt wird anschließend vom selektiven Lösungsmittel befreit, wobei ein die löslicheren Kohlenwasserstoffe enthaltender Kohlenwasserstoffstrom erhalten wird. Dieses Verfahren ist jedoch nicht in jeder Beziehung zufriedenstellend.

Die vorliegende Erfindung soll nun eine Verbesserung der Arbeitsweise und Wirtschaftlichkeit der bekannten Verfahren bewirken.

10

Es wurde nun ein vorteilhaftes Verfahren gefunden, zur Gewinnung eines konjugierten Diolefins und/oder Olefins bzw. Olefingemischs aus einem das konjugierte Diolefin und/oder Olefin bzw. Olefine enthaltenden  $C_4$ - oder  $C_5$ -Kohlenwasserstoffgemisch, welches im selektiven Lösungsmittel schwerer als das konjugierte Diolefin und/oder Olefin bzw. die Olefine lösliche Kohlenwasserstoffe und im selektiven Lösungsmittel leichter lösliche Kohlenwasserstoffe als das konjugierte Diolefin und/oder Olefin bzw. die Olefine enthält, bei dem das  $C_4$ - oder  $C_5$ -Kohlenwasserstoffgemisch mittels Extraktivdestillation in ein die schwerer löslichen Kohlenwasserstoffe enthaltendes Destillat, einen das konjugierte Diolefin und/oder Olefin bzw. Olefingemisch enthaltenden Produktstrom und einen die leichter löslichen Kohlenwasserstoffe enthaltenden Strom aufgetrennt wird, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Extraktivdestillation unter Verwendung

15

20

25

- einer Destillatabzugszone (= Trennzone C),
- einer Zulaufzone für das Ausgangs- $C_4$ - oder  $C_5$ -Kohlenwasserstoffgemisch (= Trennzone A),
- einer Produktabzugszone für den Produktstrom (= Trennzone B) und
- 30 - einer Ausstreifzone, in der das selektive Lösungsmittel zurückgewonnen und aus der der die leichter löslichen Kohlenwasserstoffe enthaltende Strom abgezogen wird (= Trennzone D),

durchführt, wobei man

35

- a) das Ausgangs- $C_4$ - oder  $C_5$ -Kohlenwasserstoffgemisch der Trennzone A zuführt,
- b) das der Extraktivdestillation zuzuführende selektive Lösungsmittel im oberen Teil der Trennzone C zugibt,
- 40 c) das im unteren Teil der Trennzone C befindliche selektive Lösungsmittel zu einem Teil im oberen Teil der Trennzone A und zum anderen Teil im oberen Teil der Trennzone B zuführt,

- d) das im unteren Teil der Trennzone A erhaltene beladene selektive Lösungsmittel und das im unteren Teil der Trennzone B erhaltene beladene selektive Lösungsmittel der Trennzone D zuführt, aus der der die leichter löslichen Kohlenwasserstoffe enthaltende Strom und ein Strom des von den Kohlenwasserstoffen ganz oder teilweise befreiten selektiven Lösungsmittels abgezogen werden,
- 05 e) aus der Trennzone B einen das konjugierte Diolefin und/oder Olefin bzw. Olefingemisch enthaltenden Produktstrom abzieht und
- f) aus der Trennzone C das Destillat abzieht.

10

Nach dem neuen Verfahren kann die Umlaufmenge des selektiven Lösungsmittels unter sonst gleichen Bedingungen stark reduziert werden. Der Durchmesser der Trennkolonnen kann daher vermindert werden, so daß sich die Investitionskosten entsprechend verringern. Gleichzeitig kann auch der Dampf- und Strombedarf erheblich reduziert werden, so daß sich neben der Reduktion der Investitionskosten gleichzeitig eine erhebliche Reduktion der Energieverbräuche ergibt.

15

- Als konjugierte Diolefine enthaltendes Kohlenwasserstoffgemisch, das als Ausgangsgemisch für das Verfahren der vorliegenden Erfindung geeignet ist, kann beispielsweise eine C<sub>4</sub>- oder C<sub>5</sub>-Fraktion, die durch thermisches Cracken einer Petroleumfraktion (z.B. LPG, Naphtha usw.) erhalten wurde, eine durch Dehydrierung von n-Butan und/oder n-Buten erhaltene Butadien enthaltende Fraktion und eine durch Dehydrierung von Isopentan und/oder Isoamylen erhaltene Isopren enthaltende Fraktion verwendet werden. Im allgemeinen enthält das C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch 1,3-Butadien als konjugiertes Diolefin, Butane, n-Butene, Isobuten, Vinylacetylen, Ethylacetylen, 1,2-Butadien und gegebenenfalls geringe Mengen C<sub>3</sub>- und/oder C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe. Das C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch enthält in der Regel Isopren, trans- und cis-1,3-Pentadien, 1,4-Pentadien und Cyclopentadien als konjugierte Diolefine sowie Pentane, n-Pentene, Isoamylen, Cyclopentan, Cyclopenten, höhere Acetylene.
- 20
- 25
- 30

- Diese konjugierten Diolefine enthaltenden Kohlenwasserstoffgemische können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren neben der Gewinnung des konjugierten Diolefins zur gleichzeitigen Gewinnung eines Olefins oder Olefingemisches verwendet werden. Mit besonderem Vorteil können aus den C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemischen neben 1,3-Butadien gleichzeitig n-Buten oder n-Butengemische gewonnen werden.
- 35

40

Geeignete selektive Lösungsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren sind z.B. Butyrolacton, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Methoxypropionitril, Ketone wie Aceton, Furfurol, N-alkylsubstituierte niedere alipha-

tische Säureamide, wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dimethylacetamid, Diethylacetamid, N-Formylmorpholin, N-alkylsubstituierte cyclische Säureamide (Lactame) wie N-Alkylpyrrolidone, insbesondere N-Methylpyrrolidon. Im allgemeinen werden N-alkylsubstituierte niedere aliphatische Säureamide oder N-alkylsubstituierte cyclische Säureamide verwendet. Mit besonderem Vorteil werden von den Lösungsmittel Dimethylformamid und insbesondere N-Methylpyrrolidon verwendet.

Es können jedoch auch Mischungen dieser Lösungsmittel untereinander, z.B. von N-Methylpyrrolidon mit Acetonitril, Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser und/oder mit tert.-Butylethern, z.B. Methyl-tert.-butylether, Ethyl-tert.-butylether, Propyl-tert.-butylether, n- oder iso-Butyl-tert.-butylether, oder mit Tetrahydrofuran eingesetzt werden.

Fig. 1 ist ein schematisches Diagramm einer Ausführungsform der Extraktivdestillation gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren.  $L_1$  bis  $L_6$  bedeuten die Führung des selektiven Lösungsmittels bzw. des mit Kohlenwasserstoffen beladenen selektiven Lösungsmittels und  $G_1$  bis  $G_6$  den Fluß der Kohlenwasserstoffe zwischen bzw. innerhalb der Trennzonen. F ist die Zuführung für das Ausgangs-Kohlenwasserstoffgemisch, R der Abzug für das Destillat, P der Abzug für den Produktstrom und N der Abzug für den die leichter löslichen Kohlenwasserstoffe enthaltenden Strom.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das selektive Lösungsmittel im allgemeinen in der oberen Hälfte, vorzugsweise im oberen Drittel, zweckmäßig an einem Punkt unterhalb des Abzuges des Destillats R, zugeführt. Das zugeführte Lösungsmittel kann mit Kohlenwasserstoffen vorbeladen, es kann jedoch auch, was bevorzugt wird, unbeladen sein bzw. nur eine geringe Restladung aufweisen. Vorzugsweise wird der Trennzone C das aus der Abstreifzone D erhaltene, ganz oder teilweise von Kohlenwasserstoffen befreite selektive Lösungsmittel zugeführt. Das im unteren Teil, im allgemeinen in der unteren Hälfte, vorzugsweise im unteren Drittel, beispielsweise am Boden von Trennzone C, abgezogene beladene selektive Lösungsmittel wird zu einem Teil (über  $L_2$ ) im oberen Teil, im allgemeinen in der oberen Hälfte, vorzugsweise im oberen Drittel, insbesondere im oberen Viertel, der Trennzone A und zum anderen Teil (über  $L_3$ ) im oberen Teil, im allgemeinen in der oberen Hälfte, vorzugsweise im oberen Drittel, insbesondere im oberen Viertel, der Trennzone B, vorzugsweise oberhalb des Zulaufpunktes des Ausgangs- $C_4$ - oder  $C_5$ -Kohlenwasserstoffgemisches zur Trennzone A bzw. oberhalb des Abzugspunktes des Produktstroms aus Trennzone B zugeführt. Das Verhältnis, in dem das aus der Trennzone C abgezogene beladene Lösungsmittel auf die Trennzone A und B verteilt wird, be-

trägt im allgemeinen 1:50 bis 50:1, vorzugsweise 1:10 bis 10:1, insbesondere 5:1 bis 1:5.

- Die in den Trennzonen A und B aufsteigenden, im Gegenstrom zum selektiven Lösungsmittel geführten Kohlenwasserstoffe, die im oberen Teil der Trennzonen A und B über  $G_1$  und  $G_2$  abgezogen werden, werden zweckmäßig der Trennzone C im unteren Teil, im allgemeinen in der unteren Hälfte, vorzugsweise im unteren Drittel, insbesondere im unteren Viertel, zugeführt. Die Trennstufenzahl in den Trennzonen A und B kann gleich oder unterschiedlich sein. Das zu trennende Ausgangs- $C_4$ - oder  $C_5$ -Kohlenwasserstoffgemisch wird der Trennzone A (über F) zugeführt, zweckmäßig in einem mittleren Bereich, vorzugsweise in einem Bereich, der sich zwischen dem oberen Fünftel und dem unteren Fünftel, insbesondere zwischen dem oberen Viertel und dem unteren Viertel von Trennzone A erstreckt. Das Gemisch kann gasförmig oder flüssig zugeführt werden, wobei ein gasförmiger Zulauf bevorzugt ist. Es kann zweckmäßig sein, einen oder mehrere weitere Kohlenwasserstoffzuläufe den Trennzonen A, B und C und/oder D zuzuführen. Im allgemeinen handelt es sich bei den weiteren Kohlenwasserstoffzuläufen um aufzutrennende Kohlenwasserstoffgemische, die sich vom Ausgangs- $C_4$ - oder  $C_5$ -Kohlenwasserstoffgemisch in der Zusammensetzung unterscheiden und für die in der Regel eine andere Zulaufstelle als die für das Ausgangs- $C_4$ - oder  $C_5$ -Kohlenwasserstoffgemisch gewählt wird. Im allgemeinen wird für diese weiteren Kohlenwasserstoffzuläufe ein Zulaufpunkt in der Trennzone A bevorzugt, falls das weitere Kohlenwasserstoffgemisch sowohl leichter als auch schwerer als das Produkt lösliche Kohlenwasserstoffe in größeren Mengen enthält. Für weitere Kohlenwasserstoffzuläufe, die außer dem Produkt-Kohlenwasserstoff im wesentlichen nur schwerer als der Produkt-Kohlenwasserstoff lösliche Kohlenwasserstoffe enthalten, wird in der Regel ein Zulaufpunkt in der Trennzone B oberhalb des Produktabzugs, in der Trennzone C oder auch in der Trennzone A verwendet. Für weitere Kohlenwasserstoffzuläufe, die außer dem Produkt-Kohlenwasserstoff im wesentlichen nur leichter als der Produkt-Kohlenwasserstoff lösliche Kohlenwasserstoffe enthalten, wird in der Regel ein Zulaufpunkt in der Trennzone B unterhalb des Produktabzuges, in der Trennzone A oder in der Trennzone D gewählt. Es kann jedoch auch zweckmäßig sein, für die weiteren Kohlenwasserstoffzuläufe andere als die beschriebenen bevorzugten Zulaufstellen zu wählen, z.B. um eine Austreifung zu verbessern, oder wenn eine destillative Abtrennung von den aus diesem Zulauf ins Produkt gelangenden NebenkompONENTEN vorgesehen und möglich ist, oder wenn diese ins Produkt gelangende NebenkompONENTE bei der Verarbeitung nicht stört.

- Der das konjugierte Diolefin und/oder Olefin bzw. Olefingemisch enthalten-  
de Produktstrom wird aus Trennzone B (über P) abgezogen, zweckmäßig aus  
einem mittleren Bereich, vorzugsweise aus einem Bereich, der sich zwi-  
schen dem oberen Fünftel und dem unteren Fünftel, insbesondere zwischen  
05 dem oberen Viertel und dem unteren Viertel, von Trennzone B erstreckt. Er  
kann gasförmig oder flüssig, zweckmäßig gelöst im Lösungsmittel, abgezo-  
gen werden, wobei ein gasförmiger Abzug bevorzugt ist. Es kann zweckmäßig  
sein, aus den Trennzonen A, B, C und/oder D einen oder mehrere weitere  
Produktströme abzuziehen. Im allgemeinen handelt es sich bei den weiteren  
10 Produktströmen um Kohlenwasserstoffgemische, die sich vom ersten Produkt-  
strom in der Zusammensetzung unterscheiden und deren Abzugsstelle von der  
Abzugsstelle des ersten Produktstromes verschieden ist. So kann es bei-  
spielsweise bei der Gewinnung von 1,3-Butadien aus einem C<sub>4</sub>-Kohlenwasser-  
stoffgemisch vorteilhaft sein, aus Trennstufe B neben dem 1,3-Butadien-  
15 -Produkt als weiteres Produkt Butan-, 1,3-Butadien- und Acetylen-freies  
oder -armes 2-Buten-cis oder Buten-Gemisch abzuziehen. Solche Buten-Ge-  
mische können z.B. zur Gewinnung der reinen Butene mit Vorteil eingesetzt  
werden.
- 20 Das im unteren Teil, im allgemeinen in der unteren Hälfte, vorzugsweise  
im unteren Drittel, beispielsweise am Boden der Trennzone A abgezogene be-  
ladene selektive Lösungsmittel und das im unteren Teil, im allgemeinen in  
der unteren Hälfte, vorzugsweise im unteren Drittel, beispielsweise am  
Boden der Trennzone B abgezogene beladene selektive Lösungsmittel werden  
25 der Trennzone D (über L<sub>6</sub> und L<sub>7</sub>) zugeführt, in der das die leichter lös-  
lichen Kohlenwasserstoffe enthaltende selektive Lösungsmittel von den Koh-  
lenwasserstoffen ganz oder teilweise befreit wird. Die aus den Trennzonen  
A und B abgezogenen Ströme von beladenem Lösungsmittel können der Trenn-  
zone D nach vorheriger Vereinigung an einer Stelle zugeführt werden, oder  
30 sie können der Trennzone D getrennt an unterschiedlichen Stellen zuge-  
führt werden. Die Zuführung der Lösungsmittelströme erfolgt zweckmäßig im  
oberen Teil der Trennzone D, vorzugsweise in der oberen Hälfte, insbeson-  
dere im oberen Drittel, beispielsweise am Kopf der Trennzone D. Das ganz  
oder teilweise von den Kohlenwasserstoffen befreite selektive Lösungsmit-  
35 tel wird zweckmäßig im unteren Teil der Trennzone D, vorzugsweise in der  
unteren Hälfte, insbesondere im unteren Drittel, beispielsweise am Boden  
der Trennzone D, abgezogen. Das abgezogene selektive Lösungsmittel wird  
zweckmäßig wieder zur Trennzone C zurückgeführt. Das Ausstreifen bzw.  
Ausgasen der Kohlenwasserstoffe aus dem beladenen Lösungsmittel in der  
40 Trennzone D erfolgt im allgemeinen durch Wärmezufuhr, beispielsweise über  
einen Aufkocher, zweckmäßig im unteren Teil, vorzugsweise im unteren  
Drittel, insbesondere am Sumpf, v n Trennzone D. Dabei werden neben der  
Befreiung des Lösungsmittels von den Kohlenwasserstoffen zumindest teil-



- weise die aufsteigenden Kohlenwasserstoffdämpfe erzeugt, die in den Trenn-  
zonen für die Trennung der Kohlenwasserstoffe benötigt werden. Gleichzei-  
tig wird aus der Trennzone D der die leichter löslichen Kohlenwasser-  
stoffe enthaltende Strom abgezogen. Dieser Strom wird im allgemeinen an  
05 einer Stelle abgezogen, die oberhalb des Abzuges des ganz oder teilweise  
von Kohlenwasserstoffen befreiten Lösungsmittels und unterhalb der Zufüh-  
rung des beladenen Lösungsmittels zur Trennzone D liegt, im allgemeinen  
in einem mittleren Bereich, der sich zwischen dem unteren und oberen  
Fünftel, vorzugsweise zwischen dem unteren und oberen Viertel der Trenn-  
10 zone D erstreckt. Es ist möglich, innerhalb der Trennzone D eine oder  
mehrere Entspannungen und Kompressionen vorzunehmen.

- Die aus dem oberen Teil der Trennzone D, im allgemeinen aus der oberen  
Hälfte, vorzugsweise aus dem oberen Drittel, insbesondere aus dem oberen  
15 Viertel, beispielsweise am Kopf, erhaltenen Kohlenwasserstoffe werden  
zweckmäßig auf die Trennzonen A und B verteilt, im allgemeinen im Verhält-  
nis 1:50 bis 50:1, vorzugsweise 1:10 bis 10:1, insbesondere 1:5 bis 5:1.  
Die Kohlenwasserstoffe werden dabei den Trennzonen A und B zweckmäßig im  
unteren Teil, vorzugsweise in der unteren Hälfte, insbesondere im unteren  
20 Drittel, beispielsweise am Boden, zugeführt. Bei der Verteilung der  
aus dem oberen Teil der Trennzone D erhaltenen Kohlenwasserstoffe auf die  
Trennzonen A und B ist es praktisch unerheblich, ob die Kohlenwasserstoffe  
gemeinsam aus der Trennzone D entnommen und dann aufgeteilt oder gleich  
als zwei getrennte Ströme entnommen werden. Entsprechendes gilt für die  
25 Verteilung des aus der Trennzone C abgezogenen Stromes von beladenem Lö-  
sungsmittel auf die Trennzonen A und B.

- Die aus den oberen Teilen der Trennzonen A und B, im allgemeinen aus den  
oberen Hälften, vorzugsweise aus den oberen Dritteln, insbesondere oberen  
30 Vierteln, z.B. aus dem Kopf, erhaltenen Kohlenwasserstoffe werden zweck-  
mäßig ganz oder teilweise dem unteren Teil der Trennzone C, im allgemei-  
nen der unteren Hälfte, vorzugsweise dem unteren Drittel, insbesondere  
dem unteren Viertel, zugeführt. Dabei können die Kohlenwasserstoffe der  
Trennzone C nach vorheriger Vereinigung an einer Stelle zugeführt werden,  
35 oder sie können der Trennzone D getrennt an unterschiedlichen Stellen  
zugeführt werden.

- Zusätzlich zu der vorstehend beschriebenen Aufheizung am Sumpf der Trenn-  
zone D können weitere Wärmezufuhren in den Trennzonen A, B, C und/oder D  
40 vorgenommen werden. Bevorzugt werden für diese zusätzlichen Wärmezufuhren  
Stellen unterhalb des Zulaufs der Kohlenwasserstoffe bzw. des Produktab-  
zugs. Solche Wärmezufuhren können z.B. durch Wärmeverbund mit dem ausge-  
gasten Lösungsmittel erfolgen.

Aus den Trennzonen A, B, C und/oder D kann ebenfalls Wärmeabfuhr erfolgen. Bevorzugt wird eine Wärmeabfuhr aus der Trennzone A oberhalb des Zulaufs des Ausgangs-Kohlenwasserstoffgemisches sowie aus der Trennzone B oder C. Es kann jedoch auch erforderlich sein, Wärme aus der Trennzone D abzuführen, z.B. zur Einhaltung einer Maximaltemperatur eines Kompressors.

05

Die Trennzonen A bis D können konstruktiv in unterschiedliche Kolonnen aufgeteilt werden. Es können jedoch auch Teile von Trennzonen bzw. eine oder mehrere Trennzonen baulich miteinander kombiniert werden.

10

Figur 2 veranschaulicht beispielhaft eine der möglichen konstruktiven Lösungen. Zum leichteren Verständnis sind die Bezeichnungen der Ströme und Trennzonen ebenso wie in den nachfolgenden Figuren 3 bis 6 aus Figur 1 übernommen.

15

Trennzone C und Trennzone A oberhalb des Zulaufs F sind zu einer Kolonne kombiniert, ebenso die Trennzone A unterhalb des Zulaufs F und ein Teil der Trennzone D. Trennzone B ist als eine Kolonne ausgebildet. Die Trennzone D ist auf zwei Kolonnen und einen Gasabscheider verteilt.

20

Am Kopf der Trennzone C ist eine destillativ wirkende Trennzone aufgesetzt, um das Lösungsmittel und gegebenenfalls andere hochsiedende Komponenten zurückzuhalten. Ähnliche Trennzonen sind auch zur Reinigung des bzw. der Produkte P und des Nebenprodukts N, das die leichter löslichen Kohlenwasserstoffe enthält, möglich. Es können jedoch auch gas/flüssig- oder flüssig/flüssig-Wasserwäschen, partielle Kondensatoren oder Destillationen zu diesem Zweck eingesetzt werden.

25

Figur 2 enthält einen weiteren Abzug ( $P_2$ ) aus der Trennzone B. Aus diesem Abzug  $P_2$  wird beispielsweise bei der Gewinnung von 1,3-Butadien aus einem  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemisch zusätzlich zu dem über Leitung  $P_1$  abgezogenen 1,3-Butadien-Produkt als weiteres Produkt 2-Buten-cis oder Buten-Gemisch abgezogen.

30

Figur 3 zeigt eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

35

Sie dient zur Illustration, daß das Produkt P nicht notwendigerweise als Seitenabzug einer Kolonne abgezogen werden muß, sondern als Seitenabzug aus Trennzone B, die in diesem Beispiel auf zwei Kolonnen verteilt ist, abgezogen werden kann.

40

Figur 4 zeigt eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens. Statt mit Wasserwäsche oder einer Kohlenwasserstoffwäsche, die nur zur Rückhaltung des Lösungsmittels dienen, wird eine destillative Trennzone E zur Feinreinigung des Produkts angewandt. Bei der Anwendung des  
05 erfindungsgemäßen Verfahrens auf die Gewinnung von 1,3-Butadien aus einem  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemisch ergeben sich durch diese Arbeitsweise folgende Vorteile:

- 1) Sowohl leichter als 1,3-Butadien lösliche Komponenten, wie 1,2-Butadien und/oder 1-Butin, als auch schwerer als 1,3-Butadien lösliche Komponenten, wie die 2-Butene, werden durch Trennzone E zurückgehalten. In Trennzone B können deren Konzentrationen somit höher sein als ohne destillative Trennzone E. Da diese Komponenten Schlüsselkomponenten der Trennung sind, kann der Lösungsmittelumlauf reduziert und  
10 hochwertige Energie eingespart werden. Der Waschteil der Extraktivdestillation wirkt als Abtriebsteil der Destillation bezüglich 2-Buten, der Strippteil der Extraktivdestillation als Abtriebsteil der Destillation bezüglich 1,2-Butadien. Es ist möglich, den gesamten oder nur einen Teil des in Trennzone B aufsteigenden Kohlenwasserstoffdampfes abzuziehen und in Trennzone E einzuspeisen. Der im Ober-  
15 teil der Trennzone B benötigte Kohlenwasserstoffdampf kann durch Rückführung aus Trennzone E und/oder durch Aufkochung des Lösungsmittels gewonnen werden. Es kann auch zweckmäßig sein, vom unteren Teil der Trennzone E einen Teilstrom zu entnehmen und in Trennzone D und/oder  
20 A unterhalb des Zulaufs einzuspeisen, um Konzentrationsbäuche zu vermindern.
- 2) Die destillative Trennzone E kann mit preiswerter Abwärme, z.B. mit heißem Kondensat oder auf niedrigen Temperaturen befindlichem Dampf,  
30 betrieben werden, da das Temperaturniveau der Verdampfung niedrig liegt.
- 3) Trennzone E dient gleichzeitig zum Zurückhalten des selektiven Lösungsmittels.  
35

Auch für die Anwendung der destillativen Trennzone E ist die örtliche Aufstellung, d.h. ob sie beispielsweise auf der Trennzone B aufgesetzt oder daneben aufgestellt wird, unerheblich.

40 Weitere beispielhafte Ausführungsformen enthalten Figur 5a und Figur 5b. Die parallelen Trennzonen A und B werden apparativ in ein und demselben Kolonnenmantel untergebracht. Zur Trennung der beiden Zonen A und B voneinander ist ein senkrechtcs Trennblech eingebaut. Gegebenenfalls können

auch noch weitere Trennzonen, z.B. Destillationen, in den Kolonnenmantel mit eingebaut werden, die ebenfalls durch Trennblech von den übrigen Systemen abgetrennt werden. Beispielsweise zeigt Figur 5b eine destillative Trennzone E, die zusätzlich zu den extraktivdestillativen Trennzo-

05 nen A und B in den Kolonnenmantel mit eingebaut ist. Dabei enthält Trennzone E selbst wiederum zwei teilweise parallele Trennzonen.

Figuren 6a und 6b zeigen beispielhafte Ausführungsformen für die gleichzeitige Gewinnung eines weiteren Produktes aus dem Ausgangs- $C_4$ - oder  $C_5$ -Kohlenwasserstoffgemisch, z.B. aus einem  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemisch neben der Gewinnung von 1,3-Butadien als Produkt  $P_1$  die Gewinnung von Butenen als Produkt  $P_2$ . Die Trennzone B ist in zwei Teiltrennzonen  $B_1$  und  $B_2$  aufgeteilt, aus denen die Produkte  $P_1$  (z.B. 1,3-Butadien) und  $P_2$  (z.B. ein Butengemisch) abgezogen werden. Außer den Trennzonen A, B, C und D

15 ist in Figur 6a eine weitere Trennzone G eingeführt, in der das Destillat R nach oben angereichert und Produkte  $P_1$  und  $P_2$  nach unten angereichert werden.

Das nachstehende Beispiel dient der weiteren Erläuterung der Erfindung.

20

#### Beispiel

In einer Versuchsanlage zur Gewinnung von 1,3-Butadien mittels Extraktivdestillation wurde ein  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemisch gemäß dem Fließbild von Figur 3 unter Verwendung von wässrigem N-Methylpyrrolidon (NMP) mit einem Gehalt von 8 Gew.% Wasser, bezogen auf das NMP/Wasser-Gemisch, als selektivem Lösungsmittel in ein 1,3-Butadien-Produkt, ein Butan/Buten-

25 -Gemisch und ein die  $C_4$ -Acetylene enthaltendes Gemisch aufgetrennt. Das eingesetzte  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemisch hatte die folgende Zusammensetzung:

30

Butane	4,1 Gew.%
Butene	49,3 Gew.%
1,3-Butadien	45,0 Gew.%
35 $C_4$ -Acetylene	0,9 Gew.%
Andere Kohlenwasserstoffe	0,7 Gew.%

Der Versuchsanlage wurden 0,139 kg/h  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemisch über Leitung F zugeführt. Über Leitung P wurde 1,3-Butadien-Produkt mit einer

40 Reinheit von 99,1 % abgezogen. Das Butan/Buten-Gemisch wurde als Destillat über Leitung R erhalten, und das die  $C_4$ -Acetylene enthaltende Gemisch über Leitung N abgezogen. Über Leitung  $L_1$  wurde der Versuchsanlage selek-

tives Lösungsmittel in einer Menge von 1,46 kg/h zugeführt. Das zugeführte selektive Lösungsmittel wurde im Verhältnis 2,7:1 auf die Trennzonen A und B verteilt.

- 05 Führt man dagegen die Auftrennung des  $C_4$ -Kohlenwasserstoffgemisches in 1,3-Butadienprodukt mit einer Reinheit von 99,1 %, Butan/Buten-Gemisch und das die  $C_4$ -Acetylene enthaltende Gemisch in einer konventionell verschalteten zweistufigen Extraktivdestillation durch, so mußten der ersten und zweiten Stufe der Extraktivdestillation insgesamt 1,66 kg/h des selektiven Lösungsmittels zugeführt werden, um den gleichen Trenneffekt zu erzielen, d.h. die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Erzielung der gleichen Reinheit benötigte Lösungsmittelmenge war um 12 % niedriger als die bei konventioneller Schaltung benötigte Gesamtlösungsmittelmenge. Mit dem neuen Verfahren konnten somit erhebliche Energieeinsparungen gegenüber dem konventionellen Verfahren erzielt werden.
- 15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung eines konjugierten Diolefins und/oder Olefins  
bzw. Olefingemischs aus einem das konjugierte Diolefin und/oder Ole-  
fin bzw. Olefine enthaltenden  $C_4$ - oder  $C_5$ -Kohlenwasserstoffgemisch,  
welches im selektiven Lösungsmittel schwerer als das konjugierte Di-  
olefin und/oder Olefin bzw. die Olefine lösliche Kohlenwasserstoffe  
und im selektiven Lösungsmittel leichter lösliche Kohlenwasserstoffe  
als das konjugierte Diolefin und/oder Olefin bzw. die Olefine ent-  
hält, bei dem das  $C_4$ - oder  $C_5$ -Kohlenwasserstoffgemisch mittels Extrak-  
tivdestillation in ein die schwerer löslichen Kohlenwasserstoffe ent-  
haltendes Destillat, einen das konjugierte Diolefin und/oder Olefin  
bzw. Olefingemisch enthaltenden Produktstrom und einen die leichter  
löslichen Kohlenwasserstoffe enthaltenden Strom aufgetrennt wird, da-  
durch gekennzeichnet, daß man die Extraktivdestillation unter Verwen-  
dung  
  - einer Destillatabzugszone (= Trennzone C),
  - einer Zulaufzone für das Ausgangs- $C_4$ - oder  $C_5$ -Kohlenwasserstoff-  
gemisch (= Trennzone A),
  - einer Produktabzugszone für den Produktstrom (= Trennzone B)  
und
  - einer Austreifzone, in der das selektive Lösungsmittel zurück-  
gewonnen und aus der der die leichter löslichen Kohlenwasser-  
stoffe enthaltende Strom abgezogen wird (= Trennzone D),durchführt, wobei man  
  - a) das Ausgangs- $C_4$ - oder  $C_5$ -Kohlenwasserstoffgemisch der Trenn-  
zone A zuführt,
  - b) das der Extraktivdestillation zuzuführende selektive Lösungs-  
mittel im oberen Teil der Trennzone C zugibt,
  - c) das im unteren Teil der Trennzone C erhaltene beladene selek-  
tive Lösungsmittel zu einem Teil im oberen Teil der Trennzone A  
und zum anderen Teil im oberen Teil der Trennzone B zuführt,
  - d) das im unteren Teil der Trennzone A erhaltene beladene selek-  
tive Lösungsmittel und das im unteren Teil der Trennzone B er-  
haltene beladene selektive Lösungsmittel der Trennzone D zu-  
führt, aus der der die leichter löslichen Kohlenwasserstoffe

enthaltende Strom und ein Strom des von den Kohlenwasserstoffen ganz oder teilweise befreiten selektiven Lösungsmittels abgezogen werden,

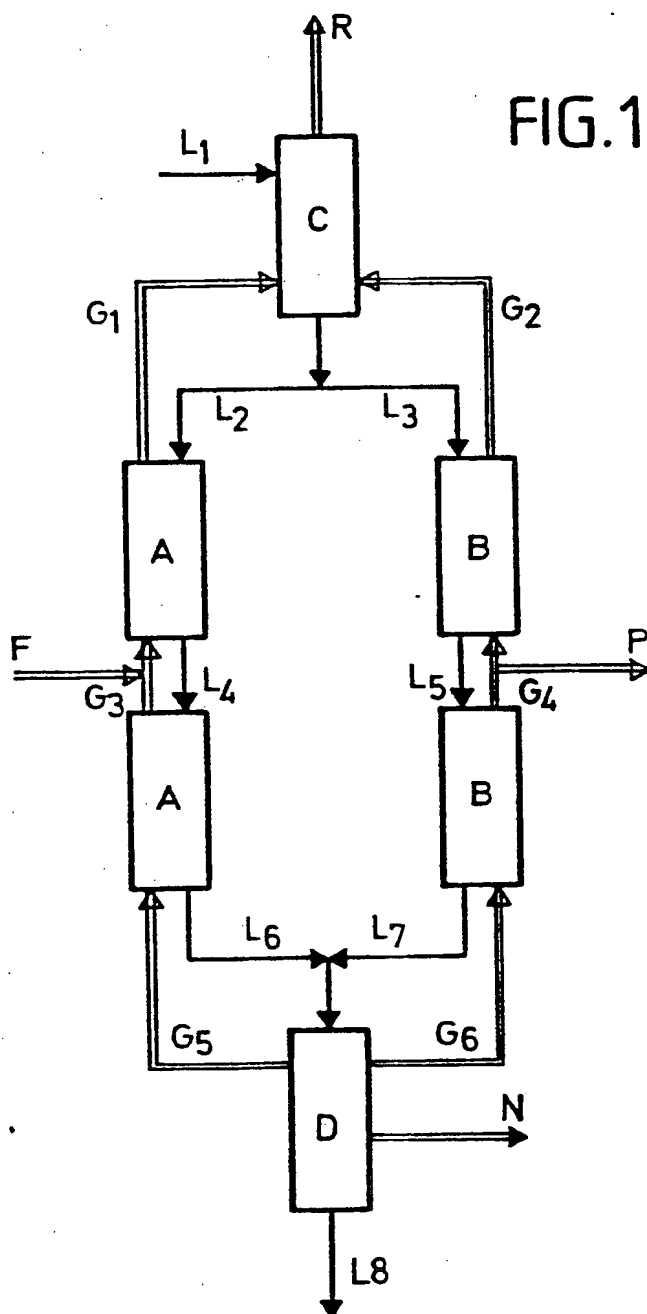
- 05 e) aus der Trennzone B einen das konjugierte Diolefin und/oder Olefin bzw. Olefingemisch enthaltenden Produktstrom abzieht und
- f) aus der Trennzone C das Destillat abzieht.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die im Gegenstrom zum selektiven Lösungsmittel in den parallelen Trennzonen A und B aufsteigenden Kohlenwasserstoffe ganz oder teilweise dem unteren Teil der Trennzone C zugeführt werden.
- 15 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es auf die Gewinnung von 1,3-Butadien aus einem 1,3-Butadien enthaltenden C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch angewendet wird, welches gesättigte und einfach olefinisch ungesättigte C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe als im selektiven Lösungsmittel schwerer lösliche Kohlenwasserstoffe und höhere Acetylene und gegebenenfalls 1,2-Butadien als im selektiven Lösungsmittel leichter lösliche Kohlenwasserstoffe enthält.
- 2 4. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es auf die Gewinnung von n-Buten oder n-Butengemischen aus einem n-Buten oder n-Butene enthaltenden C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch angewendet wird.
- 25 5. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es auf die Gewinnung von Isopren aus einem Isopren enthaltenden C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch angewendet wird.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man den 1,3-Butadien enthaltenden Produktstrom zur Feinreinigung einer destillativ wirkenden Trennzone (= Trennzone E) zuführt, der gereinigtes 1,3-Butadien als Kopf- oder als Seitenabzug entnommen wird, und das Sumpfprodukt der Trennzone E den Trennzonen A, B und/oder D zuführt.
- 35 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die destillative Trennzone E zur Feinreinigung des 1,3-Butadiens zwei teilweise parallele Trennzonen enthält.
- 40 8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur gleichzeitigen Gewinnung eines weiteren Produktstromes eine weitere extraktivdestillativ wirkende, teilweise zu den Trennzonen A und B parallele Trennzone (= Trennzone G) angewendet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 3 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man neben dem 1,3-Butadien enthaltenden Produktstrom einen n-Buten oder n-Butengemisch enthaltenden Produktstrom gewinnt.
- 05 10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß neben dem Ausgangs-C<sub>4</sub>- oder C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch den Trennzonen A, B, C und/oder D ein weiterer bzw. weitere aufzutrennende C<sub>4</sub>- oder C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffgemische, die sich in der Zusammensetzung vom Ausgangs-C<sub>4</sub>- oder C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch unterscheiden, zugeführt werden.  
10
11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß neben dem aus Trennzone B abgezogenen Produktstrom aus den Trennzonen A, B, C und/oder D ein weiterer bzw. weitere Produktströme abgezogen werden.  
15
12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß zwei oder mehr als zwei parallele Trennzonen in einem Kolonnenmantel untergebracht werden.  
20
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die parallelen Trennzonen durch senkrechte Trennwände oder konzentrische Rohre voneinander getrennt werden.  
25
- Zeichn.



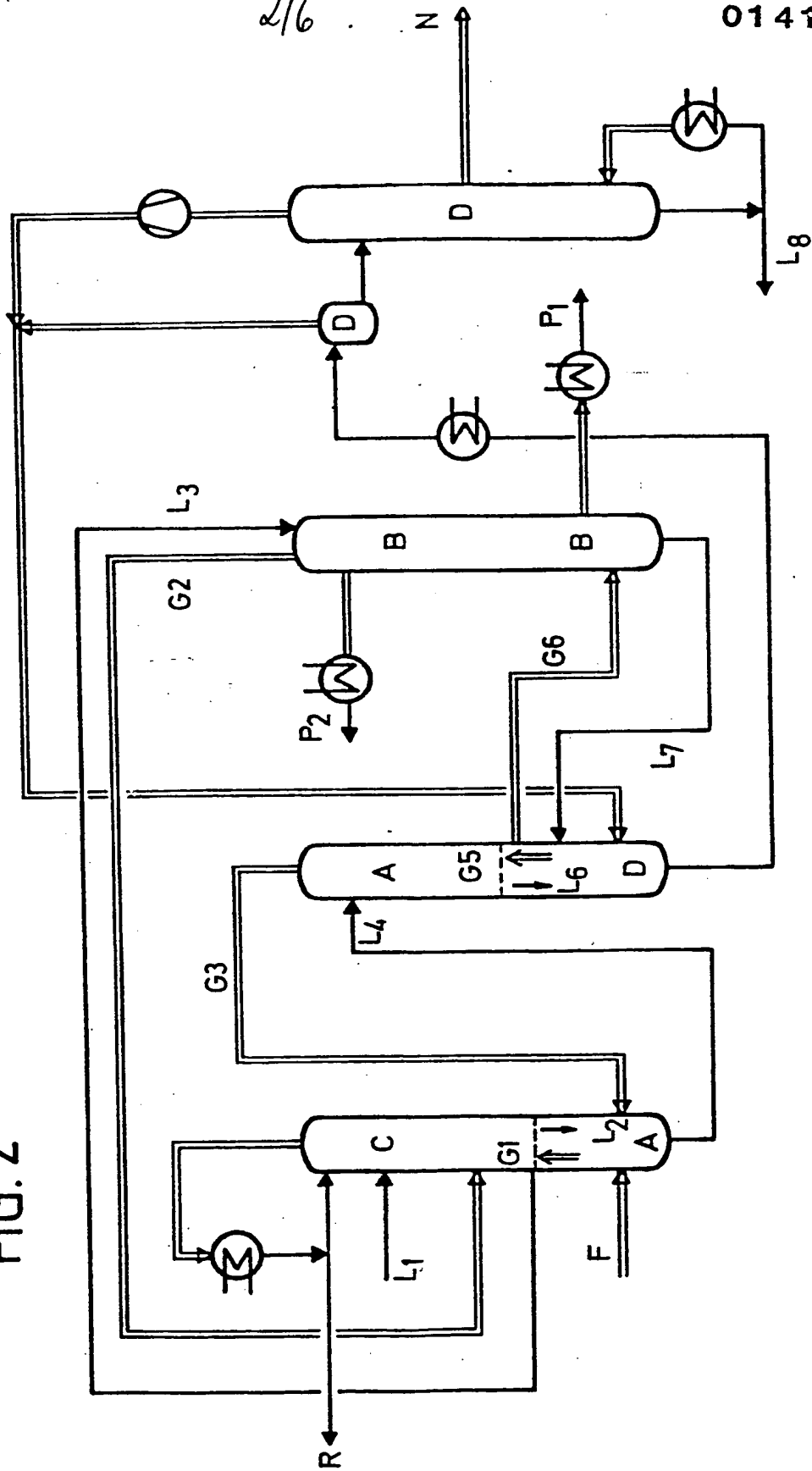
1/6

FIG.1



2/6

FIG. 2

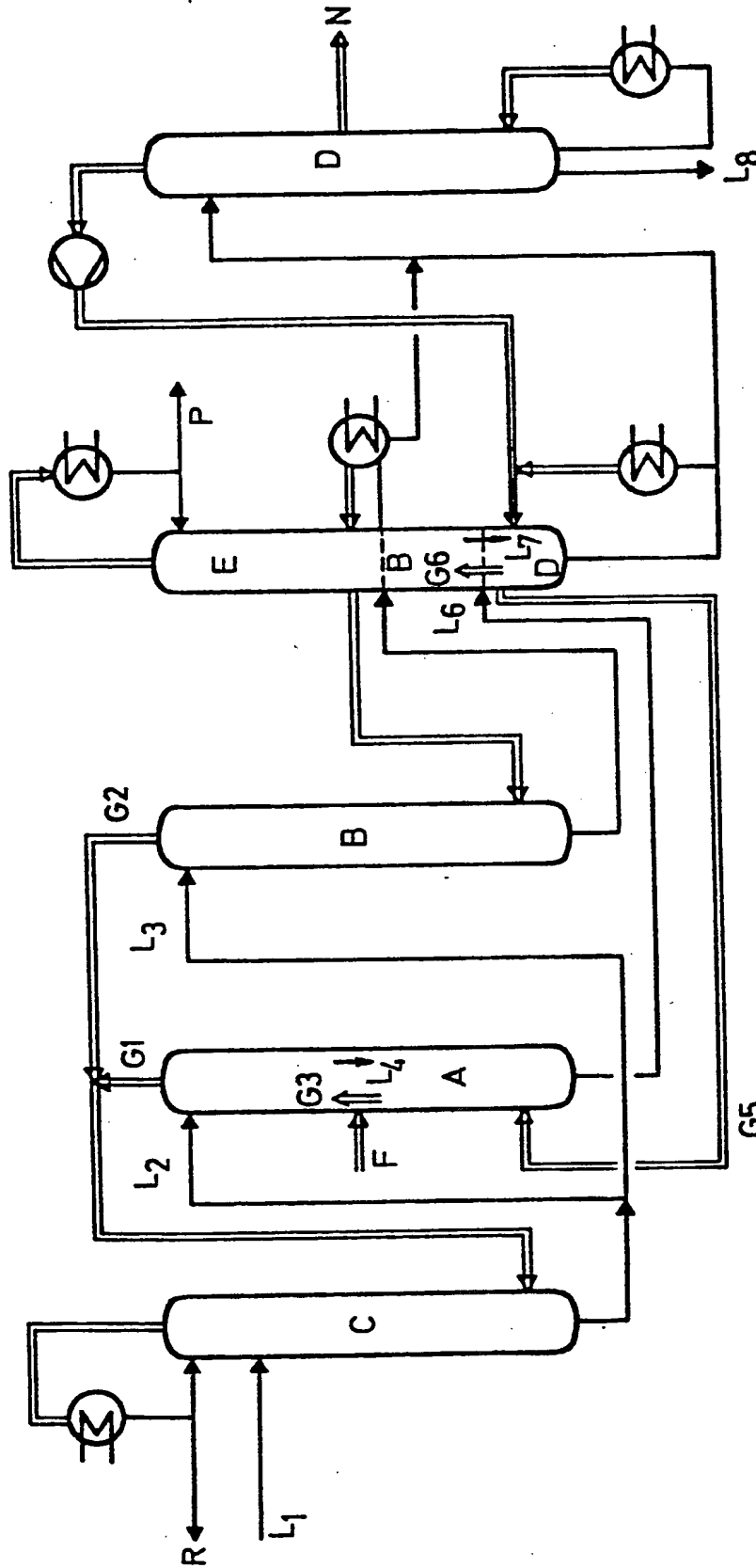




0141356

4/6

FIG. 4



5/6

FIG. 5a

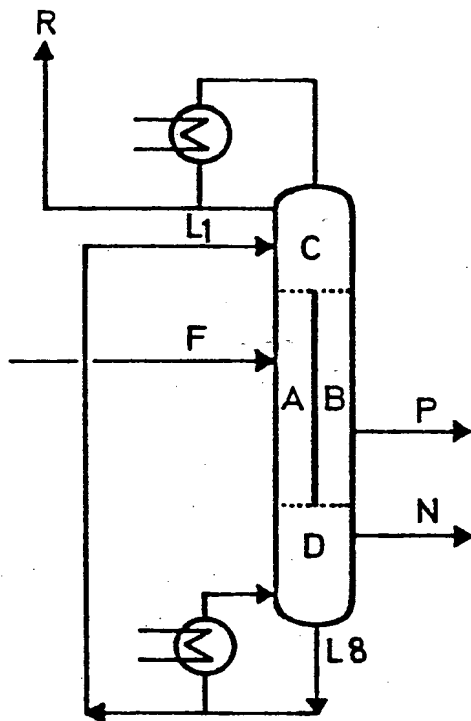
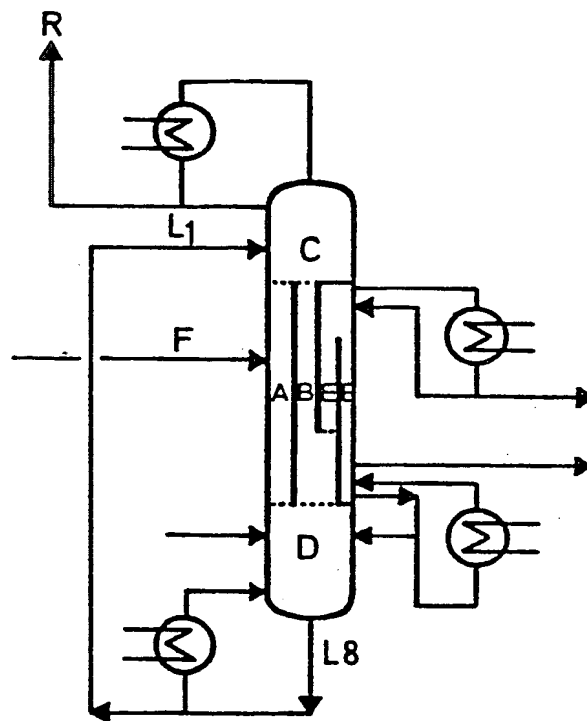


FIG. 5b



6/6

FIG. 6a

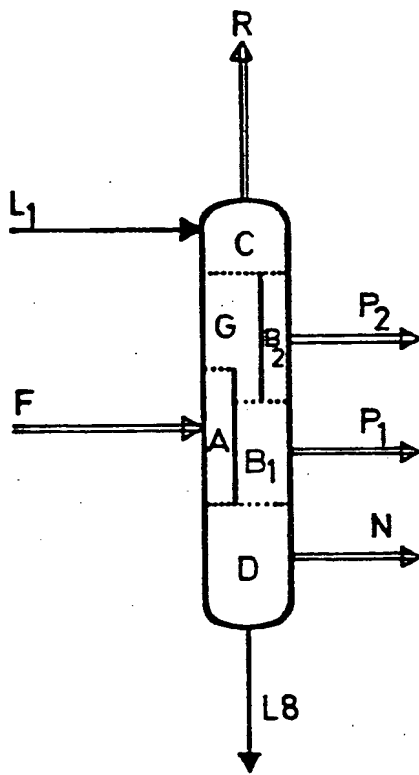


FIG. 6b

